

① BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

② Patentschrift
③ DE 2127 175 C2

④ Aktenzeichen:
⑤ Anmeldetag:
⑥ Offenlegungstag:
⑦ Veröffentlichungstag:

P 21 27 175.0-42
1. 8. 71
9. 12. 71
1. 4. 82

⑧ Int. Cl. 3:
C07 C53/126
C 07 C 51/41
C 10 L 1/18
C 10 L 10/06

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑨ Unionspriorität: ⑩ ⑪ ⑫
01.06.70 US 42536

⑬ Patentinhaber:
Tenneco Chemicals Inc., 07662 Saddle Brook, N.J., US

⑭ Vertreter:
Jung, E., Dipl.-Chem. Dr.phil.; Schirdewahn, J., Dipl.-Phys.
Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 8000 München

⑮ Erfinder:
Fischer, Alfred, New York, N.Y., US; Strawser, Terry Max,
Bound Brook, N.J., US

⑯ Entgegenhaltungen:
NICHTS ERMITTELT

⑰ Verfahren zur Herstellung von in unpolaren Kohlenwasserstoffen löslichen gemachten Kupferseifen und ihr Verwendung

DE 2127175 C2

DE 2127175 C2

21 27 175

1

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von in unpolaren Kohlenwasserstoffen löslichen gemischten Kupferseifen, dadurch gekennzeichnet, daß man entweder

- (a) elementares Kupfer in Gegenwart eines Oxidationsmittels oder eine Kupferverbindung mit einem Gemisch aus mindestens zwei aliphatischen und bzw. oder olefinisch ungesättigten, gegebenenfalls substituierten Monocarbonsäuren mit mindestens 5 C-Atomen von verschiedenem Strukturtyp oder mit löslichen Salzen dieser Säuren umsetzt, oder
- (b) eine Lösung aus mindestens zwei einheitlichen Kupferseifen, die als Säurereste die Reste der in (a) genannten Säuren von verschiedenem Strukturtyp enthalten, herstellt, und die Kupferseifen durch Entfernen des Lösungsmittels oder durch gleichzeitiges Ausfällen gewinnt.

2. Verwendung von Lösungen der Kupferseifen nach Anspruch 1 als Zusätze in Kohlenwasserstofftreibstoffen und in Heizölen.

In unpolaren Kohlenwasserstoffen lösliche Kupferseifen sind sehr erwünschte Verbindungen und dienen zur Herstellung kupferhaltiger Kohlenwasserstofföle. Im allgemeinen werden diese kupferhaltigen Kohlenwasserstofföle durch Auflösen einer öllöslichen Kupferseife in dem Kohlenwasserstofföl erhalten. Die in unpolaren Kohlenwasserstoffen löslichen Kupferseifen dienen insbesondere als Zusätze in Heizölen zur Entfernung oder Verhinderung von Rußablagerungen beim Verbrennen des Öls in Öfen oder anderen Einrichtungen, z. B. in Lokomotiven und in Ölbrennern. Diese Kupferseifen dienen ferner als Quelle für lösliches Kupfer zur Verwendung als Katalysator bei verschiedenen organisch-chemischen Reaktionen in flüssiger Phase, z. B. bei der Herstellung von Adipinsäure. Die in unpolaren Kohlenwasserstoffen löslichen Kupferseifen werden auch bei der Herstellung von Fungiziden für Öle oder mit Öl mischbare Produkte verwendet.

Es ist bekannt, daß zahlreiche Kupferseifen, z. B. die Kupferseifen der Sulfonsäuren des Erdöls (Mahagonisäuren) und die Kupferseifen der Naphthensäuren öllöslich sind. Die diesen Kupferseifen zugrunde liegenden Säuren haben im allgemeinen ein relativ hohes Molekulargewicht, so daß man zur Herstellung eines Kohlenwasserstofföls mit einem erwünschten Kupfergehalt eine relativ große Menge der Kupferseife verwenden muß. Es ist deshalb wünschenswert, Kupferseifen mit einem niedrigeren Molekulargewicht zu verwenden, um bei einer gegebenen Menge der zugesetzten Kupferseife einen höheren Kupfergehalt in der betreffenden Lösung zu erhalten. In der US-PS 26 22 671 sind Kupferseifen gewisser Säuren mit niedrigerem Molekulargewicht beschrieben. Diese Kupferseifen sind in Terpentinöl löslich, und diese Lösungen können auch in Heizölen aufgelöst werden. Diese Kupferseifen leiten sich von verzweigten, acyclischen aliphatischen Carbonsäuren mit 5 bis 12 C-Atomen ab, wobei sich die Carboxylgruppe nicht am Zentralatom

2

der längsten Kohlenwasserstoffkette befindet. Es hat sich jedoch gezeigt, daß nicht alle diese Kupferseifen in unpolaren Kohlenwasserstoffen, z. B. in Lackbenzin, löslich sind. In der genannten Patentschrift wird behauptet, daß die Kupferseifen in Terpentinöl löslich seien und daß diese Lösung dann mit anderen unpolaren Lösungsmitteln vermischt werden könne. Da die letztgenannten unpolaren Lösungsmittel im allgemeinen sehr viel billiger sind als Terpentinöl und deshalb aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten häufiger eingesetzt werden, bleibt für die Verwendung von Kupferseifen in großen Volumina, z. B. in Heizölen, die Notwendigkeit bestehen, Kupferseifen mit einem relativ hohen Kupfergehalt herzustellen, damit eine möglichst geringe Menge der Kupferseife zugesetzt werden muß.

Aufgabe der Erfindung war es daher, ein Verfahren zur Herstellung von in unpolaren Kohlenwasserstoffen löslichen Kupferseifen zur Verfügung zu stellen, die die obengenannten Nachteile nicht aufweisen. Diese Aufgabe wird durch die Erfindung gelöst.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von in unpolaren Kohlenwasserstoffen löslichen gemischten Kupferseifen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man entweder

- (a) elementares Kupfer in Gegenwart eines Oxidationsmittels oder eine Kupferverbindung mit einem Gemisch aus mindestens zwei aliphatischen und bzw. oder olefinisch ungesättigten, gegebenenfalls substituierten Monocarbonsäuren mit mindestens 5 C-Atomen von verschiedenem Strukturtyp oder mit löslichen Salzen dieser Säuren umsetzt, oder
- (b) eine Lösung aus mindestens zwei einheitlichen Kupferseifen, die als Säurereste die Reste der in (a) genannten Säuren von verschiedenem Strukturtyp enthalten, herstellt und die Kupferseifen durch Entfernen des Lösungsmittels oder durch gleichzeitiges Ausfällen gewinnt.

Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung von Lösungen der erfindungsgemäß hergestellten Kupferseifen als Zusätze in Kohlenwasserstofftreibstoffen und in Heizölen.

Es ist oft nicht möglich, die genaue Struktur der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Kupferseifen zu bestimmen, das heißt, anzugeben, ob die Verbindungen als gemischte Kupferseifen, als Mischfällung zweier einheitlicher Kupferseifen oder als Mischfällung einer gemischten Kupferseife und der beiden einheitlichen Kupferseifen vorliegen. Der Begriff »einheitliche Kupferseife« bedeutet hier die Kupferseife einer einzigen Säure, z. B. Kupfer-2-ethylhexanoat. Mit »Mischfällungs-Kupferseife« wird ein Gemisch zweier Kupferseifen bezeichnet, das durch Entfernen des Lösungsmittels einer die beiden Kupferseifen enthaltenen Lösung oder durch gleichzeitiges Ausfällen aus einer solchen Lösung erhalten wird (vgl. Ausführungsform b) des Verfahrens der Erfindung).

Während die einheitlichen Kupferseifen unlöslich sind, sind die im erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten gemischten und/oder Mischfällungs-Kupferseifen bei Raumtemperatur in unpolaren, mit Öl mischbaren Flüssigkeiten löslich und ergeben bei Raumtemperatur stabile Lösungen.

Die erfindungsgemäß hergestellten gemischten Kupferseifen und/oder Mischfällungs-Kupferseifen lösen sich in Ölen, unpolaren Kohlenwasserstoffen und unpolaren halogenierten Kohlenwasserstoffen leichter

21 27 175

3

als Gemische einheitlicher Kupferseifen derselben Säuren. Ferner zeigen Lösungen, die die erfindungsgemäß hergestellten gelösten Kupferseifen enthalten, eine niedrigere Viskosität als Lösungen, die nur eine einheitliche Kupferseife derselben Säuren in denselben Gesamt mengenverhältnissen enthalten.

Diese Viskositätsabnahme führt zu verbesserten Produkten, die leichter gehandhabt, vermischt und anderweitig verarbeitet werden können.

Die erfindungsgemäß hergestellten gemischten und/oder Mischfällungs-Kupferseifen haben andere Eigenschaften als ein physikalisches Gemisch einheitlicher Kupferseifen derselben Säuren von verschiedenem Strukturtyp. Die erfindungsgemäß hergestellten Kupferseifen sind nicht körnig und kristallin wie die meisten einheitlichen Kupferseifen der genannten Säuren, sondern stellen weiche, nicht kristalline plastische Massen dar. Ein physikalisches Gemisch einheitlicher Kupferseifen löst sich in vielen Fällen in einem unpolaren Lösungsmittel nicht so rasch wie die entsprechenden erfindungsgemäß hergestellten Kupferseifen. Im allgemeinen können zahlreiche Gemische einheitlicher Kupferseifen durch Auflösen, z. B. in Lackbenzin, unter Erhitzen erhalten werden, wobei sich eine stabile Lösung bildet. Die Mischfällungs-Kupferseifen können aus solchen Lösungen durch Verdampfen des Lösungsmittels erhalten werden.

Es wird angenommen, daß die im erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten gemischten Kupferseifen die folgende allgemeine Strukturformel



aufweisen, in der R und R' aliphatische oder olefinisch ungesättigte Kohlenwasserstoffreste von verschiedenem Strukturtyp bedeuten. Die Reste R-COO und R'-COO stellen die um ein C-Atom verlängerten entsprechenden Monocarbonsäurereste dar.

Die Monocarbonsäurereste können verzweigt oder unverzweigt sein; die verzweigten Monocarbonsäurereste können in α -Stellung, wie 2-Äthylhexansäure, in β -Stellung, wie 3,5,5-Trimethylhexansäure, in γ -Stellung, wie 4-Äthyl-5,5-dimethylhexansäure, und in δ -Stellung, wie 5-Äthyl-6-methylheptansäure, verzweigt sein.

Es wurde festgestellt, daß die Position und selbst das Vorhandensein zusätzlicher Verzweigungen an der Kette, die weiter als 5 C-Atome von der Carboxylgruppe entfernt sind, nur einen geringen oder keinen Einfluß auf die Bildung der gemischten öllöslichen Kupferseife haben. Auch die Viskosität einer Lösung, die eine solche Kupferseife enthält, ist nicht niedriger als die einer Lösung, die eine Kupferseife aus unverzweigten Monocarbonsäuren enthält.

Die Monocarbonsäurereste der erfindungsgemäß hergestellten Kupferseifen enthalten vorzugsweise 5 bis 20 C-Atome und insbesondere 6 bis 11 C-Atome. Die obere Grenze von einer 20 C-Atomen stellt keine Grenze bezüglich der Bildungsmöglichkeit einer löslichen Kupferseife dar. Bei Kupferseifen, die mehr als 20 C-Atome enthalten, wird jedoch ein Punkt erreicht, bei dem die Verwendung einer solchen Kupferseife als Kupferquelle wegen des niedrigen Kupfergehalts, bezogen auf das Gesamtmolekül, unwirtschaftlich wird.

Die unsubstituierten aliphatischen gesättigten Monocarbonsäuren sind zur erfindungsgemäßen Herstellung der gemischten Kupferseifen bevorzugt, da sie am leichtesten und zu den niedrigsten Preisen erhältlich sind. Die gemischten Kupferseifen können jedoch auch substituierte Monocarbonsäurereste von Kohlenwas-

4

serstoffen enthalten, wobei die Haupt- oder Seitenkette substituiert sein kann. Solche Substituenten sind z. B. die Halogenatome oder Sauerstoff, der in Form von Ätherbrücken in der Hauptkette oder in einer der Seitenketten enthalten sein kann. Unter den Halogenatomen ist Chlor bevorzugt.

Im Verfahren der Erfindung können als aliphatische Monocarbonsäuren die unverzweigten gesättigten Fettsäuren, wie

Valeriansäure,
Capronsäure,
Caprylsäure (n-Octansäure),
Pelargonsäure,
n-Decansäure,
Undecansäure und Laurinsäure,
in α -Stellung verzweigte gesättigte Fettsäuren, wie
2-Äthylbutansäure,
2-Äthyl-4-methylpentansäure,
2-Äthylhexansäure,
2,2,4,4-Tetramethylpentansäure,
2-Isopropyl-2,3-dimethylbutansäure,
2-Propyl-4-methylpentansäure,
2-Propylheptansäure,
2-Methylbutansäure,
2-Methylpentansäure,
2,3-Dimethylpentansäure,
2,2-Dimethylpentansäure,
2-Äthyl-3-methylbutansäure,
2,5-Dimethylhexansäure,
2,2-Dimethylheptansäure,
2-Äthyl-5-methylhexansäure,
2-Methylnonansäure,
2-Äthyl-octansäure,
2-Propylhexansäure und
2-Propyl-5-methylhexansäure,
in β -Stellung verzweigte gesättigte Monocarbonsäuren, wie
3-Methylbutansäure,
3,3-Dimethylbutansäure,
3,3-Dimethylpentansäure,
3-Äthylpentansäure,
3,5-Dimethylhexansäure,
3-Äthyl-4-methylpentansäure,
3-Methyloctansäure,
3-Propylhexansäure,
3,5,5-Trimethylhexansäure und
3-Äthyl-nonansäure,
und in γ - und δ -Stellung verzweigte gesättigte Monocarbonsäuren, wie
4-Methylpentansäure,
4-Methylhexansäure,
5-Methylhexansäure,
5-Methylheptansäure,
4-Äthyl-octansäure,
4-Äthyl-5,5-dimethylhexansäure,
4-Methyldecansäure und
4,8-Dimethylnonansäure,

eingesetzt werden. Als olefinisch ungesättigte Monocarbonsäuren können z. B. 4-Pentensäure, 3-Hexensäure, 2-Äthyl-2-hexensäure und 10-Undecensäure eingesetzt werden.

Die Anwesenheit oder das Fehlen einer olefinischen Doppelbindung in den Monocarbonsäuren ist bezüglich des verschiedenen Strukturtyps der Monocarbonsäuren in den erfindungsgemäß hergestellten Kupferseifen nicht von Bedeutung. Der Strukturtyp wird durch die Anwesenheit und Stellung der Verzweigung bestimmt, falls eine solche vorhanden ist. So wirkt sich z. B.

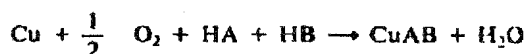
21 27 175

5

10-Undecensäure in den erfindungsgemäß hergestellten Kupferseifen bezüglich des Strukturtyps gleich aus wie n-Nonansäure.

Als Kupferverbindungen werden im Verfahren der Erfindung Kupfersalze oder ein Kupferhydroxid und als lösliche Salze der Monocarbonsäuren vorzugsweise deren Natriumsalze eingesetzt. Die Umsetzungen werden vorzugsweise in einem unpolaren, mit Öl mischbaren Lösungsmittel durchgeführt, wobei direkt eine mit Öl mischbare konzentrierte Lösung der Kupferseife erhalten wird. Die Umsetzung kann auch in einem Alkohol und bzw. oder in Wasser durchgeführt werden, wobei die gemischte Kupferseife als Feststoff aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt und anschließend in einem mit Öl mischbaren Lösungsmittel aufgelöst wird.

Zur erfindungsgemäßen Herstellung der gemischten Kupferseifen aus elementarem Kupfer werden äußerst fein verteiltes Kupfer und mindestens zwei Monocarbonsäuren von verschiedenen Strukturtyp in einem Gemisch aus Lackbenzin und Wasser dispergiert. Das so erhaltene Gemisch wird auf etwa 60 bis 90°C erwärmt und auf dieser Temperatur gehalten. Durch das Gemisch wird unter Rühren Luft oder Sauerstoff als Oxydationsmittel geleitet. Nach vollständiger Umsetzung wird das Wasser abdestilliert. Auf diese Weise wird eine Lösung der gemischten Kupferseife in Lackbenzin erhalten. Die oben beschriebene Umsetzung läßt sich durch folgende allgemeine Reaktionsgleichung beschreiben:



in der HA und HB die strukturell verschiedenen Monocarbonsäuren bedeuten.

Die gemischten Kupferseifen können auch durch Umsetzen von Kupferhydroxid mit einem Gemisch aus mindestens zwei Monocarbonsäuren in Lackbenzin hergestellt werden. Auch hierbei wird direkt eine Lösung der gemischten Kupferseife erhalten. Die Umsetzung wird bei etwa 30 bis 70°C durchgeführt. Nach beendeter Umsetzung wird das bei der Reaktion entstandene Wasser abdestilliert. Anstelle von Kupferhydroxid kann auch basisches Kupfercarbonat mit der Formel



verwendet werden.

Die gemischten Kupferseifen können auch durch doppelte Umsetzung von Kupfersulfat mit einem Gemisch der Natriumsalze der beiden Monocarbonsäuren in einem wäßrigen Medium hergestellt werden. Hierbei entsteht ein Gemisch aus Natriumsulfat und der gemischten Kupferseife. Das Natriumsulfat bleibt in dem wäßrigen Medium in Lösung, während die gemischte Kupferseife ausfällt und daher leicht abgetrennt werden kann.

Die gemischten Kupferseifen können erfindungsgemäß auch dadurch hergestellt werden, daß man eine gesättigte Lösung von Kupferacetat in heißem Wasser mit heißem Äthanol versetzt. Bevor ein Niederschlag ausfällt, wird das Gemisch mit einer erwärmten Lösung der beiden Monocarbonsäuren in Alkohol versetzt. Die so erhaltene Lösung wird etwa 15 Minuten bei etwas erhöhter Temperatur gehalten. Die entstandene gemischte Kupferseife wird anschließend vom Lösungsmittel abgetrennt.

In sämtlichen der genannten Verfahren werden die

6

Monocarbonsäuren in äquimolarem Verhältnis eingesetzt. Vorzugsweise wird das Verfahren mit einem geringen Überschuß der Säuren, bezogen auf das Kupfer, und insbesondere mit einem Überschuß von 5 bis 15 Molprozent, durchgeführt. Die Anwesenheit höherer Säuremengen stört die Reaktion nicht, ist aber unwirtschaftlich.

Die Monocarbonsäuren können auch in anderen als in äquimolaren Mengen eingesetzt werden. Dies führt jedoch zu einer Kupferseife, die aus einem Gemisch der gemischten Kupferseife und der Kupferseife der im Überschuß vorhandenen Säure besteht. Es wurde festgestellt, daß solche Gemische, die einen Überschuß bis zu 200 Molprozent einer der Säuren enthalten, allöslich sind. Der Überschuß einer bestimmten Säure, bei dem noch eine allösliche Kupferseife erhalten wird, ist mindestens teilweise von der Löslichkeit der entsprechenden einheitlichen Kupferseife im Lackbenzin oder Öl abhängig. So können selbst einheitliche Kupferseifen mit äußerst geringer Löslichkeit in einem gewissen Überschuß vorliegen, da offensichtlich die gemischten Kupferseifen als Lösungsvermittler wirken. Zweckmäßig beträgt aber der Überschuß an der einen Monocarbonsäure in solchen Fällen maximal etwa 150 Molprozent. Im allgemeinen können selbst jene Carbonsäuren, deren entsprechende einheitliche Kupferseifen nur äußerst gering löslich sind, bis zu einem Überschuß von etwa 50 Molprozent vorliegen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren beträgt das Molverhältnis von Kupfer zu Säuretyp A zu Säuretyp B vorzugsweise 1 : 0,8 : 1,2 bis 1 : 1,2 : 0,8. Wenn mehr als zwei strukturell verschiedene Monocarbonsäuren vorliegen, die jedoch nur zwei Strukturtypen zuzuordnen sind, z. B. n-Octansäure, n-Nonansäure und 2-Äthylhexansäure, so werden die Säuren desselben Strukturtyps zur Bestimmung des obengenannten Verhältnisses addiert. So ergibt z. B. ein Gemisch aus 0,5 Mol n-Octansäure, 0,6 Mol n-Nonansäure und 1,1 Mol 2-Äthylhexansäure ein Molverhältnis von Säuretyp A zu Säuretyp B von 1 : 1.

Es wird angenommen, daß die erfindungsgemäß hergestellten gemischten Kupferseifen in Form reiner Verbindungen existieren und daß diese Kupferseifen nicht nur eine feste Lösung zweier einheitlicher Kupferseifen darstellen. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß wegen der Gleichgewichtsverteilung der Reaktionsprodukte aus solchen Reaktionen ein Gemisch der gemischten Kupferseife und der einheitlichen Kupferseifen der beiden Säuren vorliegt.

Zur Herstellung von Mischfällungs-Kupferseifen (Ausführungsform b) der Erfindung) kann ein Gemisch einheitlicher Kupferseifen aufgelöst werden. Die gelösten Kupferseifen werden anschließend, z. B. durch Entfernen des Lösungsmittels, gleichzeitig ausgefällt.

Die Mischfällungs-Kupferseifen sind ebenfalls in den für die gemischten Kupferseifen gemäß Ausführungsform a) der Erfindung beschriebenen Mengenverhältnissen löslich.

Die Lösungen der gemischten Kupferseifen in Lackbenzin enthalten etwa 6 bis 15 Gewichtsprozent und vorzugsweise etwa 8 bis 12 Gewichtsprozent Kupfer.

Die so hergestellten konzentrierten Lösungen gemischter Kupferseifen in Lackbenzin eignen sich als Zusatz zur Rußentfernung zum direkten Vermischen mit Heizölen oder anderen Kohlenwasserstoffbrennstoffen. Im allgemeinen wird ein Teil einer 8 Gewichtsprozent Kupfer enthaltenden Lösung mit 1000

21 27 175

7

Teilen Heizöl vermischt. Für höhersiedende Brennstoffe und für die halbfesten Rückstandsöle, die im allgemeinen einen höheren Kohlenstoffgehalt aufweisen, sind etwas höhere Mengen einer konzentrierten Lösung einer gemischten oder Mischfällungs-Kupferseife notwendig, z. B. etwa 1 Teil der konzentrierten Kupferseifen-Lösung auf 200 bis etwa 800 Teile Brennstoff. Vorzugsweise wird ein Teil einer konzentrierten Kupferseife-Lösung etwa 200 bis etwa 2000 Teilen Heizöl zugesetzt.

Die Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiel 1

1,07 Mol 2-Äthylhexansäure, 1,07 Mol 3,5,5-Trimethylhexansäure und 1,0 Mol Kupfer(II)-hydroxid werden in Lackbenzin vermischt. Das Gemisch wird von Raumtemperatur bis auf 70°C bis zur praktisch vollständigen Umsetzung erhitzt. Das erhaltene Gemisch wird anschließend zur Entfernung des bei der Umsetzung entstandenen Wassers auf 120°C erhitzt. Das Gemisch wird zur Entfernung von nicht umgesetztem Kupfer(II)-hydroxid filtriert. Anschließend wird die Lösung mit soviel Lackbenzin versetzt, daß eine Lösung mit einem Kupfergehalt von 8 Gewichtsprozent erhalten wird.

Die klare Lösung wird anschließend durch Destillation auf einen Kupfergehalt von 10 Gewichtsprozent konzentriert. Die Viskosität dieser Lösung beträgt $E(1,25 \text{ cm}^2/\text{s})$ auf der Gardner-Holdt-Skala. Das verwendete Lackbenzin besteht aus 6,7 Prozent aromatischen Kohlenwasserstoffen, 91,3 Prozent aliphatischen Kohlenwasserstoffen und 2 Prozent olefinisch ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

Das Lösungsmittel wird anschließend abdestilliert, wobei die feste gemischte Kupferseife erhalten wird. Diese Kupferseife ist grün gefärbt und von weicher, plastischer Beschaffenheit. Die Kupferseife wird anschließend bei Raumtemperatur in soviel Lackbenzin gelöst, daß eine Lösung mit einem Kupfergehalt von 8 Gewichtsprozent entsteht. Diese Lösung ist stabil.

Beispiel 2

Das Verfahren von Beispiel 1 wird wiederholt, wobei mit verschiedenen Molverhältnissen von 2-Äthylhexansäure zu 3,5,5-Trimethylhexansäure gearbeitet wird. Nach dem Abkühlen der erhaltenen Lösungen der gemischten Kupferseife in Lackbenzin werden die nachfolgenden Ergebnisse registriert:

Molverhältnis von 2-Äthylhexansäure zu 3,5,5-Trimethylhexansäure	Ergebnis
0,388	dunkelgrünes körniges Produkt
0,5	stabile Lösung
0,612	stabile Lösung
0,756	etwas dunkelgrünes Produkt fällt aus

Beispiel 3

50 g feinverteiltes Kupfer (98 Prozent siebbar durch ein Sieb mit einer Maschenweite von 44 μ) werden mit 118 g 2-Äthylhexansäure und 129,5 g 3,5,5-Trimethylhe-

8

xansäure vermischt. Das Gemisch wird in einem 1-Liter-Dreihals-Rundkolben, der mit einem Rückflußkühler, einem Propellerrührer und mit einem bis auf den Boden des Kolbens reichenden Lufterlaßrohr mit einer Glasfritte versehen ist, in dem in Beispiel 1 verwendeten Lackbenzin dispergiert. Die Dispersion wird dann auf 80°C erhitzt. Nach Versetzen der Dispersion mit 25 g Wasser wird unter heftigem Rühren Luft durch das Gemisch geblasen. Nachdem die Reaktion annähernd vollständig abgelaufen ist, wird das zurückbleibende feste Material abfiltriert. Das Filtrat wird zur Entfernung des enthaltenen Wassers bei 100°C und 33,3 mbar destilliert.

Durch Eindampfen des Lackbenzins wird das feste Kupfer-2-äthylhexanoat-3,5,5-Trimethylhexanoat erhalten. Die Verbindung löst sich leicht in Lackbenzin und kann durch Zugabe von weiterem Lackbenzin auf einen Kupfergehalt von 8 oder 10 Gewichtsprozent verdünnt werden. Die dunkelgrüne Lösung hat dieselben Eigenschaften wie die in Beispiel 1 erhaltene Lösung.

Beispiel 4

1,07 Mol Natrium-2-äthylhexanoat und 1,07 Mol Natrium-3,5,5-trimethylhexanoat werden in Wasser gelöst. Diese Lösung wird mit 1 Mol Kupfer(II)-sulfat versetzt. Das Gemisch wird auf 70°C erhitzt. Kupfer-2-äthylhexanoat-3,5,5-trimethylhexanoat fällt aus und kann leicht aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt werden. Die erhaltene weiche, plastische Masse ist identisch mit dem in Beispiel 1 hergestellten Produkt. Die Masse wird getrocknet und anschließend in dem in Beispiel 1 verwendeten Lackbenzin unter Bildung einer stabilen Lösung aufgelöst.

Beispiel 5

Es wird eine gesättigte Lösung von 1 Mol Kupfer(II)-acetat in heißem Wasser hergestellt. Diese Lösung wird mit 200 ml Äthanol von 70°C versetzt. Bevor sich ein Niederschlag bildet, wird die erhaltene Lösung mit einer Lösung von 1,11 Mol 2-Äthylhexansäure und 1,11 Mol 3,5,5-Trimethylhexansäure in Alkohol versetzt. Das Gemisch wird etwa 15 Minuten bei 70°C gehalten. Nach Verdampfen des Alkohols und des Wassers wird die gemischte feste Kupferseife erhalten.

Beispiel 6

Das Verfahren wird gemäß Beispiel 1 durchgeführt, wobei jedoch 2-Äthylhexansäure durch 2-Äthyl-4-methylpentansäure ersetzt wird. Die gemischte Kupferseife wird als grüne plastische Masse erhalten, die sich leicht in Lackbenzin unter Bildung einer stabilen Lösung mit einem Kupfergehalt von 8 Gewichtsprozent auflösen läßt.

Beispiele 7 bis 17

Gemäß dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren werden die in Tabelle I aufgeführten Monocarbonsäuren in den angegebenen Mengenverhältnissen umgesetzt. Es werden jeweils 49 g Kupfer(II)-hydroxid eingesetzt. Es wird jeweils eine stabile Lösung mit einem Kupfergehalt von 8 Gewichtsprozent hergestellt.

21 27 175

9

10

Tabelle I

Beispiel	Säure	Säure A	Säure B	Lackbenzin	Gewicht der Kupferseifen- lösung	Ausbeute
		g	g	g	g	%
7	A) 2,2-Dimethylpentansäure B) 3,5,5-Trimethylhexansäure	68	82,5	215,5	382	96,0
8	A) 2-Äthyl-4-methylpentansäure B) 3,5,5-Trimethylhexansäure	75	82,5	208,5	385	96,8
9	A) 4-Äthyl-5,5-dimethylhexan- säure B) 3,5,5-Trimethylhexansäure	90	82,5	193,5	393	98,8
10	A) n-Nonansäure B) 3,5,5-Trimethylhexansäure	82,5	82,5	201	395	99,2
11	A) 10-Undecensäure B) 3,5,5-Trimethylhexansäure	97	82,5	186,5	377	94,8
12	A) 2-Äthyl-2-hexensäure B) 3,5,5-Trimethylhexansäure	75	82,5	208,5	dickflüssige aber klare Lösung	nicht bestimmt, auf über 90 Pro- zent geschätzt
13	A) 4-Äthyl-5,5-dimethylhexan- säure B) 2-Äthylhexansäure	90	75	201	395	99,2
14	A) n-Nonansäure B) 2-Äthylhexansäure	82,5	75	208,5	392	98,5
15	A) 4-Methylpentansäure B) n-Hexansäure	60,5	60,5	245	382	96,0
16	A) 4-Methylpentansäure B) 3,5,5-Trimethylhexansäure	60,5	82,5	223	381	95,7
17	A) 2-Äthylbutansäure B) 3,5,5-Trimethylhexansäure	60,5	82,5	233	381	95,7

Die obigen Beispiele zeigen, daß gemischte Kupferseifen organischer Säuren, deren entsprechende einheitliche Kupferseifen bei Raumtemperatur nicht löslich sind oder die in Lackbenzin keine stabilen Lösungen bilden, überraschenderweise öllöslich sind und bei

Raumtemperatur in Lackbenzin stabile Lösungen ergeben. Gemischte Kupferseifen, die unter Verwendung zweier Monocarbonsäuren vom gleichen Strukturtyp hergestellt werden, sind jedoch nicht öllöslich.

Vergleichsbeispiel A

Das Verfahren wird gemäß Beispiel 1 unter Verwendung von 2-Äthylhexansäure und einem Gemisch der in α -Stellung verzweigten Säuren 2,2,4,4-Tetramethylpentansäure (56 Prozent) und 2-Isopropyl-2,3-dimethylbutansäure (27 Prozent) durchgeführt. Das

erhaltene Produkt fällt sofort in Form einer dunkelgrünen körnigen Masse aus und ergibt keine stabile Lösung. Das Ausfallen tritt bereits bei Temperaturen des Reaktionsgemisches von etwa 95 bis 100°C ein.

Vergleichsbeispiel B

Das Verfahren wird gemäß Beispiel 1 unter Verwendung von Caprylsäure und Pelargonsäure durchgeführt. Das Produkt fällt beim Abkühlen auf

Raumtemperatur sofort in dunkelgrüner Form aus und kann in Lackbenzin nicht aufgelöst werden.

Vergleichsbeispiele C bis E

Das Verfahren wird gemäß Beispiel 1 unter Verwendung der in Tabelle II aufgeführten Säurepaare in den angegebenen Mengen durchgeführt. Die

Säurepaare gehören dem gleichen Strukturtyp an. Die Ergebnisse sind in Tabelle II zusammengestellt:

21 27 175

11

12

Tabelle II

Vergleichs- beispiel	Säure	Säure g	Lackbenzin g	Löslichkeit der gemischten Kupferseife in Lackbenzin
C	2-Äthylhexansäure 2-Äthyl-4-methylpentansäure	75 75	216	kristallisiert bei 100 bis 110°C
D	2-Äthylhexansäure 2-Äthyl-2-hexensäure	75 75	216	kristallisiert bei 100 bis 110°C
E	2-Äthylhexensäure 2,2-Dimethylpentansäure	75 68	223	kristallisiert teilweise bei 100 bis 110°C; stärkere Kristallisation bei Raumtemperatur

Aus den Vergleichsbeispielen A bis E ist ersichtlich, daß gemischte Kupferseifen von Säuren, die dem gleichen Strukturtyp angehören, nicht öllöslich sind.

Beispiel 18

398 g einer unter Verwendung von 165 g 3,5,5-Trimethylhexansäure und 49 g Kupfer(II)-hydroxid frisch hergestellten Lösung von Kupfer-3,5,5-trimethylhexanoat in Lackbenzin mit einem Kupfergehalt von 8 Gewichtsprozent wird bei 100°C mit 398 g einer unter Verwendung von 180 g 4-Äthyl-5,5-dimethylhexansäure hergestellten erstarrten Lösung von Kupfer-4-äthyl-5,5-dimethylhexanoat mit einem Kupfergehalt von 8 Gewichtsprozent vermischt. Das Gemisch wird zur

Bildung einer einheitlichen Lösung von 120°C erhitzt und anschließend 5 bis 10 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird eine klare und stabile Lösung erhalten. Aus dieser Lösung kann durch Verdampfen des Lackbensins eine Mischfällungs-Kupferseife hergestellt werden, die sich bei Raumtemperatur rasch in Lackbenzin löst.

Beispiele 19 und 20

Das Verfahren wird gemäß Beispiel 18 unter Verwendung der in Tabelle III aufgeführten einheitlichen Kupferseifen durchgeführt. Die Gemische werden zur Herstellung stabiler Lösungen bei den in Tabelle III angegebenen Temperaturen aufgelöst:

Tabelle III

Beispiel	Kupferseife A und (Bedingungen)	Kupferseife B und (Bedingungen)	Auflösungs- temperatur	Ergebnis beim Abkühlen auf Raumtemperatur
19	Kupfer-3,5,5-trimethylhexanoat, (Lösung, die nach 3-tägigem Altern bei Raumtemperatur langsam kristallisiert)	Kupfer-n-nonanoat, (bei Raumtemperatur voll erstarrte Lösung)	80°C	klare und stabile Lösung
20	Kupfer-3,5,5-trimethylhexanoat (Lösung, die nach 3-tägigem Altern langsam bei Raumtemperatur kristallisiert)	Kupfercaprylat-n-nonanoat (erstarrte Lösung, Vergleichsbeispiel B)	74°C	klare und stabile Lösung

Aus Tabelle III ist ersichtlich, daß in beiden Fällen klare und stabile Lösungen erhalten werden. Durch Verdampfen des Lackbensins werden Mischfällungs-Kupferseifen erhalten, die in Lackbenzin wieder aufgelöst werden können.

erhaltene Lösung wird mit o-Dichlorbenzol verdünnt, wobei eine klare grüne Lösung der Kupferseife mit einem Kupfergehalt von 8 Gewichtsprozent erhalten wird.

Beispiel 21

1,07 Mol 2,2-Dimethylpentansäure, 1,07 Mol 3,5,5-Trimethylhexansäure und 1,0 Mol Kupfer(II)-hydroxid werden in o-Dichlorbenzol vermischt. Das Gemisch wird von Raumtemperatur bis auf 70°C bis zur praktisch vollständigen Umsetzung erhitzt. Die Lösung wird anschließend zur Entfernung des bei der Umsetzung entstandenen Wassers auf 120°C erhitzt. Die so

Das Verfahren wird gemäß Beispiel 21 unter Verwendung von Xylol anstelle von o-Dichlorbenzol durchgeführt. Aus der erhaltenen Lösung der Kupferseife kann das Xylol rasch abgedampft werden. Dabei wird die grüngefärbte, feste gemischte Kupferseife als weiche, plastische Masse erhalten. Dieses Produkt löst sich bei Raumtemperatur rasch in Xylol. Es wird eine stabile Lösung mit einem Kupfergehalt von 8 Gewichtsprozent hergestellt.